

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-56803

(P2002-56803A)

(43) 公開日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 J 49/14		H 0 1 J 49/14	5 C 0 3 0
G 0 1 N 27/62		G 0 1 N 27/62	G 5 C 0 3 8
H 0 1 J 27/20		H 0 1 J 27/20	
37/08		37/08	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-216264 (P2001-216264)

(22) 出願日 平成13年7月17日 (2001.7.17)

(31) 優先権主張番号 6 2 9 4 6 7

(32) 優先日 平成12年7月31日 (2000.7.31)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 399117121

アジレント・テクノロジーズ・インク

AGILENT TECHNOLOGIE
S, INC.

アメリカ合衆国カリフォルニア州パロアル
ト ページ・ミル・ロード 395

(72) 発明者 バトリック・ディー・パーキンズ

アメリカ合衆国カリフォルニア州サニーベ
ール コネマラ・ウェイ159

(74) 代理人 100105913

弁理士 加藤 公久

最終頁に続く

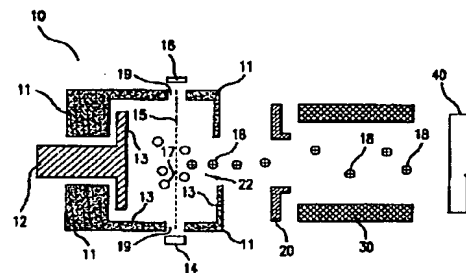
(54) 【発明の名称】 反応性試料のための電離箱

(57) 【要約】

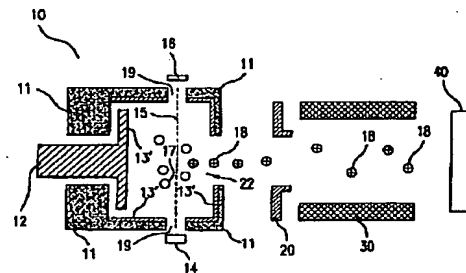
【課題】従来分析が困難であったある種の化合物について、電離箱の改良によって分析を可能にすること。

【解決手段】本発明は、質量分析計等に使用され得る電離箱の改良に関する。一実施態様によれば、電離箱は、無機導電性の窒化物化合物を含む内面を備えている。窒化物化合物は、例えば、窒化チタン、或いは、窒化アルミニウムチタン或いは炭窒化チタンのような混合された金属窒化物とされ得る。他の実施態様によれば、電離箱の内面が無機導電性二硫化物化合物を含む。二硫化物化合物は、例えば、二硫化タングステン或いは二硫化モリブデンからなることができ、層状の微細構造をとることができる。

(a)



(b)



【特許請求の範囲】

【請求項1】イオン源のための電離箱において、金属の窒化物或いは二硫化物からなる群から選択された無機導電性材料を含む内面を備えた電離箱。

【請求項2】前記群は、更に、窒化チタン、窒化チタンアルミニウム、窒化アルミニウムチタン、炭窒化チタン、窒化クロム、窒化ジルコン、窒化タングステン、アルミニウムドーパされた窒化チタン、窒化モリブデン、窒化ニオブ、窒化バナジウム、二硫化タングステン、二硫化モリブデン、二硫化鉄、二硫化銅および二硫化チタンを含むようにしたことを特徴とする請求項1に記載の電離箱。

【請求項3】前記内面が、0.1オームcm未満の抵抗率を備えているようにしたことを特徴とする請求項1に記載の電離箱。

【請求項4】前記内面が、0.01オームcm未満の抵抗率を備えていることを特徴とする請求項1に記載の電離箱。

【請求項5】前記内面が、0.001オームcm未満の抵抗率を備えていることを特徴とする請求項1に記載の電離箱。

【請求項6】前記内面が、コーティングの外表面であるようにしたことを特徴とする請求項1に記載の電離箱。

【請求項7】更に、前記コーティングを支持するために配置された導電性の基板を設けたことを特徴とする請求項6に記載の電離箱。

【請求項8】イオン源のための電離箱において、反応性試料との干渉を防止するためのコーティングされた内面を備え、その際前記コーティングされた内面が、0.1ミクロンを超える厚さを備えた耐磨耗メタリックを含むようにしたことを特徴とする電離箱。

【請求項9】前記厚さが、更に、約10ミクロン未満であるようにしたことを特徴とする請求項8に記載の電離箱。

【請求項10】前記面が、少なくとも2000kg/mm微小ビッカース硬度である硬さを備えていることを特徴とする請求項8に記載の電離箱。

【請求項11】前記硬さが、3500kg/mm微小ビッカース硬度未満であるようにしたことを特徴とする請求項10に記載の電離箱。

【請求項12】前記面の硬さが、約3000kg/mm微小ビッカース硬度であるようにしたことを特徴とする請求項8に記載の電離箱。

【請求項13】成分を備えた試料を分析するシステムにおいて、内部容積を規定する内面を備えた電離層を有するイオン源を含み、その際前記内部容積が、前記成分に対して露出され、および、前記電離層が、導電性の基板と前記基板によって支持されている内面層を備え、前記層が、金属の窒化物或いは二硫化物を含む群から選択された不活

性な無機材料を有するようにしたことを特徴とするシステム。

【請求項14】反応性の検体とイオン源の面との干渉を防止するための方法において、金属の窒化物或いは二硫化物を含む群から選択されたコーティングを前記面に付着させるようにしたことを特徴とする方法。

【請求項15】前記面が、導電性材料を含むようにしたことを特徴とする請求項14に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、一般的に、質量分析法に関連して用いられる電離箱に関する。更に詳しくは、本発明は、反応性試料との干渉を防止するためのコーティングされた内面を備えた電離箱に関する。

【0002】

【従来の技術】代表的な質量分析計は、電離箱を備えたイオン源を有している。検体を含む試料は、試料導入手段を介して電離箱に導かれる。検体が一旦電離箱内に配置されると、イオン源は、試料からイオンを発生させる。得られたイオンは、次いで、それらの質量電荷比に従ってイオンを分離する少なくとも一つの分析器或いはフィルタによって処理される。イオンはディテクタ内に集められ、ディテクタは、イオンの数と分布を測定し、従って、データ処理システムが、このディテクタからの測定結果を使って検体の質量スペクトルを発生させる。試料は、気体であることができ、或いは、特別の検体分離およびイオン化手段に対応して、最初に、液体或いはゲルの成分であることができる。

【0003】質量分析法（以後、MSとする）に使うことができるイオン源には、様々なタイプがある。イオン源のタイプは、これに限定されないが、電子による衝撃、化学的なイオン化、プラズマ、小イオン或いは原子ボンバードメント、電界脱離、レーザー脱離、プラズマ脱離、温度スプレーおよび電子スプレーを含む。気体検体に対するイオン源に最も広く使われる二つが、電子による衝撃（以後、EIとする）および化学的なイオン化（CI）の源である。

【0004】EI源は、通常、陽極方向に加速されるとともに電離箱に導き入れられる気体の検体分子に衝突する電子を放出する加熱されたフィラメントを含んでいる。通常、電子は、約70eVのエネルギーを備え、数%以下の効率でイオンを発生させる。このエネルギーは、イオン化に必要で分子を断片化するのに必要な最小のエネルギーを十分超えており、大部分の分子に対するイオン化効率曲線のピークか或いはその付近にあるので通常選択される。イオン源内の総合的な圧力は、通常、 10^{-3} トル以下に維持されている。発生させられたイオンは、電界を印可することによりEI源から抽出されたとともに質量電荷比によって分離されるように分析器内

に導き入れられる。質量分析計のイオン検出および信号処理系によって特定の質量/電荷のイオン流特性として記録される。それらのイオンは、理想的には、選択されたイオンは、EI源内で形成されたときからディテクタ内に集められるときまでその他の分子或いは面には衝突しない。EI源は、溶離時間によって検体の成分を分離するガスクロマトグラフィ(GC)との関連においてMSにしばしば使われる。

【0005】EI源は、しばしば、イオン断片化パターンの安定性と再現可能性のために四重極質量分析計に用いられる。発生させられたパターンは、共通して「古典的」スペクトルと呼ばれ、イオンの分子構成を反映している。実際に、選択されたイオンモニタリングを行なうことによって、このような質量分析計の操作者は、そのような構成の存在を示すそれらのイオンのみをモニタする。かくして、イオン源によって発生させられたスペクトルパターンの質は、データの解釈に大きな寄与をすることができる。

【0006】EIにおいて、試料中の分子から分析可能なイオンの特性および量は、イオン源を含む電離箱内面に生じる反応に依存する。まず、検体のイオン化を行おうとする電離箱に検体が導き入れられる。しかしながら、イオン化に先立って、多量の試料が、通常、加熱されている電離箱の内面に対面する。試料とそれらの内面の干渉が、好ましくない結果を発生させる。例えば、試料の一部分が電離箱の面に付着すると、この部分は、有効にイオン化されてディテクタに導かれることができない。その結果、そのような検体の分析装置における感度に悪影響が出る。更に、試料は劣化し、すなわち、他の化合物に変化し、或いは、電離箱の面に吸着されてこの面を脱着する。この化合物に対応して、多くの予期せぬイオンが、この化合物と面との干渉の結果として現われる。この結果は、クロマトグラフピークの尾引き、感度の損失、非直線性、誤差の多い性能など望ましくないものである。更に、清潔さがEI源を用いる質量分析計の適切な性能に決定的であって、特に、農業残留物、薬剤残留物、および、代謝産物のGC/MS分析のような低濃度の材料の定量分析、および、有機化合物のこん跡分析にとって決定的である。汚染はこのような分析には受け入れられないので、先行したテストからの残留検体或いは検体反応生成物は、許容できない。しばしば、研磨清掃が、電離箱の汚染を無くするために用いられる。

【0007】EIイオン源とは異なり、CIイオン源は、検体中の分子と電離箱内に存在する一次イオンとの衝突により、或いは、電離箱内に存在する低エネルギー電子の付着によりイオンを発生させる。CIイオン源は、衝突の頻度を高めるためにEIイオン源よりもはるかに高圧で作動する。作動中におけるCIイオン源の全体的な圧力は、通常、約0.1〜約2トルの範囲にある。この圧力は、CIイオン源を収容している電離箱内

に汲み込まれるメタン、イソブタン、アンモニアなどのような試薬ガスの流れにより発生させられる。代表的な構成において、試薬ガスと検体とは、気密シールを介してCIイオン源を収容している電離箱内に導かれる。試薬ガスと検体とは、通常1mm以下の直径の小さなオリフィスを介してフィラメントから50〜300eVのエネルギーを備えた電子とともにスプレーされる。形成されたイオンは、やはり、通常1mm以下の直径の別に設けられた小さなオリフィスを介して取り出され、分析器或いはフィルタに導かれる。電界がCIイオン源に印加されるが、それらはCIイオン源に必ず必要というものではない。イオンは、試薬ガス流中での拡散および飛沫同伴の組み合わせによりCIイオン源を最終的に通過する。かくして、CIイオン源は、EIイオン源とはまったく異なるやり方で作動する。しかしながら、試料と電離箱面との望ましくない干渉が、上述したようなEIイオン源におけるのと同様にCIイオン源にも発生する。

【0008】特にEIイオン源における電離箱の面を交換するか或いは修正することによって、質量分析器の電離箱における試料劣化問題に取り組む努力が行われてきた。このような努力には効果的な特性を備えた金属面の提供を含む。例えば、電離箱は、全体的な活性面領域の減少のために電解研磨されたステンレス鋼面でつくられた。しかしながら、このような電離箱を用いる質量分析計は、変動の多い結果を生じるとともにともになお時間と共に検体の劣化を生じることが判った。Taylorなどに与えられた米国特許第5,055,678号は、面に接触する試料の劣化および分解を防ぐためにイオントラップ或いは電離箱のような試料分析イオン化装置におけるクロム面或いは酸化クロム面の使用を開示している。この参考文献は、また、金、ニッケル、或いは、ロジウムのような耐腐蝕性或いは不活性について知られている材料により電離箱の内面をコーティングすることが、ある程度まで農業、薬剤および代謝産物のような検体に生じる劣化を少なくすると述べている。このような面は、金属コーティングが柔らかいか或いは高い摩擦係数を備えているために分解組み立てが難しく引っかけ傷を受けるというような種々の欠点がある。

【0009】更に、Brittainなどに与えられた米国特許第5,633,497号は、電離箱面に接触する試料の吸着、劣化或いは分解を防ぐためのイオントラップ或いはEI電離箱の内面に不活性無機非金属絶縁体或いは半導体の薄膜の使用を開示している。この参考文献に記載されている材料は、融解石英と酸化アルミニウム、窒化ケイ素および代替物質として与えられた「選択された半導体」とを組み合わせたものである。これらの面薄膜は高い電気抵抗を示すが、薄膜が厚すぎると、それらの薄膜上に望ましくない電荷の蓄積が生じる。この参考文献に述べられている発明の重要な特徴は、電荷効果が生じない十分に薄い絶縁体膜の使用にある。

【0010】Palermoに与えられた米国特許第5,796,100号は、モリブデンにより形成された内面を備えた四重極イオントラップを開示している。

【0011】更に、Dowellなどに与えられた米国特許第6,037,587号は、モリブデンにより形成された内面を備えた化学的な電離箱を収容したCIイオン源を有する質量分析計を開示している。

【0012】分析装置の金属内面を不動態化する薬品により処理して活性面サイトをマスクするか或いは消失させることによって劣化問題を回避しようとする試みもある。例えば、アルキルクロロシラン他のシラン化剤が、インジェクタ、クロマトグラフカラム、GC内の転送ラインおよびディテクタを処理するために用いられている。参考文献として、Wellsなどに与えられた米国特許第4,999,162号を参照されたい。このような処理は、金属面を不活性化するのに効果的であり、従って、ある種の検体の劣化阻止を行なえる。残念なことに、このような処理に使える材料は検体と共にイオン化される電離箱容積内の気相において有機物質を形成するの十分に高い蒸気圧を備えるので、質量スペクトルにとって大きな化学的なバックグラウンドを発生する。

【0013】汚染に対する環境試験へのGC/MSの適用において、いくつかの重要な反応検体が従来周知のイオン電離箱において劣化を生じ、識別および存在量決定において低い精度を伴うことが、判った。このような反応検体は、限定はされないが、アセトフェノン、2-アセチルアミノフルオレン、1-アセチル-2-チオ尿素、アルドリン、4-アミノビフェニル、アラマイト、バルバン、ベンジジン、安息香酸、ベンゾビレン、1,4-ジクロロベンゼン、2,4-ジニトロフェノール、ヘキサクロロシクロペンタジエン、4-ニトロフェノール、N-ニトロソ-ジ-n-プロピルアミン、および、種々の固体廃棄物マトリックス、土壌、および、水試料などに生じるその他の化合物を含んでいる。

【0014】かくして、電離箱におけるこれらの重要な検体イオンの吸着、劣化および分解を回避するとともに従来周知のコーティングに生じる問題を軽減するニーズがある。

【0015】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、従来技術における上述した不利益を克服し、これまで分析が困難であったある種の化合物に不活性な無機導電性で、機械的に堅牢な化合物を備えた内面を有する電離箱を提供することにある。

【0016】本発明のその他の目的は、特にEI電離箱である電離箱により質量分析計を改善することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明におけるその他の目的、利点、および、新規な構成は、以下の記述により部分的に説明され、および、以下の説明を検討した当該

技術に通常の知識を有する者には明らかに理解できるものであり、或いは、実施できるものであろう。

【0018】一般的な観点において、本発明は、流体をイオン化するための質量分析計或いはMSシステムの電離箱に関するものである。電離箱は、無機導電性の窒化物化合物を含む内面を備えている。窒化物化合物は、例えば、窒化チタン、或いは、窒化アルミニウムチタン或いは炭窒化チタンのような混合された金属窒化物であることができる。

【0019】その他の観点において、本発明は、電離箱の内面が無機導電性二硫化物化合物を含むような上述の電離箱に関するものである。二硫化物化合物は、例えば、二硫化タングステン或いは二硫化モリブデンからなることができ、層状の微細構造をとることができる。

【0020】その他の一般的な観点において、本発明は、約 10^{-1} オームcm未満の、好ましくは約 10^{-3} オームcm未満の電気抵抗率を備えた無機導電性化合物を含む内面を有するような流体試料をイオン化する電離箱に関するものである。

【0021】

【発明の実施の形態】本明細書の記載では、単数を対象とする記載であっても、明確な指摘がない限り、複数のものを含み得る。例えば、「材料」という表現は、複数の材料を含むものであり、「化合物」という表現は、化合物の混合物を含み、「二硫化物」という表現は、二つ以上の二硫化物を含み、「窒化物」という表現は、複数の窒化物を含む。

【0022】本発明を記述し、特許請求の範囲を規定するとき、以下の用語が、以下の定義に従って使われるものとする。

【0023】ここで使われる用語「電離箱」は、通常は気体である試料がイオン化される容積をほぼ包囲している剛体構造を示している。この剛体構造は、また、質量分析計の一部を構成することができ、例えば、電子による衝撃或いは化学的なイオン化がトラップ内で生じるようなイオントラップを構成することができる。

【0024】ここで使われる用語「内面」は、検体との望ましくない干渉を受けることがある電離箱内のすべての面を示している。この用語は、電離箱の一部ではないが、試料を導入するための手段のような電離箱内に配置された構成要素の面を含む。

【0025】ここで使われる用語「微細構造」は、材料の顕微鏡的な構造を示し、格子構造、結晶化度、転移、粒界などのような概念を含むものである。

【0026】用語「窒化物化合物」は、その従来周知の意味で使われるものであり、窒素を含むとともに少なくとももう一つの正に帯電した元素を示す。通常、窒化物は、高い硬さを示し、ウルツ鉱状の微細構造を有することができる。

【0027】用語「抵抗率」は、その従来周知の意味で

使われるものであり、電流の流れに対する材料の抵抗を示している。別途特定されなければ、抵抗率は、 オーム cm で測定され、 シーメンス/cm で測定される「導電率」の逆数である。材料の抵抗率は、温度に従って変化することができるので、別途特定されなければ、抵抗率は、室温で測定されるものとする。半導体は、室温においておよびイオン源の作動の正規温度 ($< 300^\circ\text{C}$) において比較的に非導電的であると考えられる。

【0028】用語「二硫化物化合物」は、その従来周知の意味で使われるものであり、それぞれ少なくとももう一つの正に帯電した元素に対して二つの硫黄原子を含む化合物を示す。通常、二硫化物は、潤滑性を備え、層状の微細構造を備えることができる。

【0029】ここで使われる用語「メタリック」は、低い抵抗率 ($\text{約 } 10^{-1}$ 或いは 0.1 オーム cm) を示し、薄膜形状における磨耗について硬さと抵抗を備え、以下に述べられるような化合物に対して不活性であるような材料を指示する。特に、メタリック材料は、絶縁体から区別され、通常、半導体であり、 10^{-1} 或いは 0.1 オーム cm をはるかに超える抵抗率を備える。メタリック材料は、更に、クロム、タングステン、鉄、金、モリブデンのような純金属、および、それらの酸化物からも区別され、窒化ケイ素のようなメタロイドおよび窒化ホウ素のような非金属を含む化合物である。

【0030】本発明は、添付の図面に従って説明される。図面の寸法は比例尺ではなく、プレゼンテーションを明瞭にするために誇張されている。図1(a)は、四重極質量分析計の概略を示すものである。この実施例或いは図面は、E1イオン源を示しているが、本発明は、この特定のイオン源に狭く限定されるものではなく、従来周知のその他のイオン源に適用できるものである。E1イオン源10は、通常、イオン化ハウジング或いは基板11、反射電極12、および、箱22を形成する内面13を含む(図1(a)参照)。ハウジング或いは基板11は、以下に述べられるような窒化物或いは二硫化物を含むことができる。本発明の第2の実施例において、内面13'は、基板或いはハウジング11に対するコーティングとして付着される(図1(b)参照)。コーティング13'は、以下に述べられるような窒化物或いは二硫化物を含むことができる。発明のこの実施例において、基板或いはハウジング11は、導電性材料であることができる。E1の場合には、検体である気体17は、通常、GC装置(図示せず)から注入オリフィス(図示せず)を介して電離箱に試料の流れとして導き入れられる。オリフィス19を介してフィラメント14から電子コレクタ16に向かって電離箱22を通過する電子ビーム15は、検体気体流の検体分子17と干渉する。この干渉は、イオンに関して反射電圧に充電される反射電極12によって反射される検体イオン18の形成中に生じる。反射電圧は、検体イオン18のそれと同じ極性を備

えている。反射力は、レンズ系20と質量電荷比によってイオンを選択する質量分析計30を通過するようにイオンを駆動する。イオン18がディテクタシステム40に到達すると、それらの発生量が測定されて試料に対する質量スペクトルを形成する。四重極質量フィルタが本発明には適切であるが、様々なタイプの分析器が周知であって、例えば、イオントラップ、飛行時間機器、および、磁気セクタ分析計などが使える。

【0031】無機導電性窒化物化合物が、ステンレス鋼、金、ニッケル、クロム、および、酸化クロム、融解石英、酸化アルミニウムおよび酸化モリブデンのような従来の電離箱面材料よりもある種の周知の反応試料に関してイオン化電離箱内の面をより不活性にするという予期せぬ結果が、発見された。それらの反応試料は、限定はされないが、アセトフェノン、2-アセチルアミノフルオレン、1-アセチル-2-チオ尿素、アルドリン、4-アミノピフェニル、アラマイト、バルバン、ベンジジン、安息香酸、ベンゾピレン、1,4-ジクロロベンゼン、2,4-ジニトロフェノール、ヘキサクロロシクロペンタジエン、4-ニトロフェノール、N-ニトロソ- n -プロピルアミン、および、種々の固体廃物マトリックス、土壌、および、水試料などに生じるその他の化合物を含んでいる。導電性窒化物化合物は、窒化チタン、或いは、窒化アルミニウムチタンのような混合された金属窒化物であることができる。窒化チタンは、多くのこのような検体に関して稀な不活性特性を示す。その他の窒化物は、限定はされないが、炭窒化チタン、窒化チタンアルミニウム、窒化アルミニウムチタン、窒化クロム、窒化ジルコン、および、窒化タングステンを含む。更に、窒化物は、通常、質量分析計アプリケーションに特に有益なその他の特性を示す。例えば、イオン化電離箱の面に蒸着されたとき、窒化物は、非常に硬く、比較的硬い研磨剤を用いてのコーティング部分に対する清浄化を可能にする。本発明による窒化物は、約 2000 kg/mm スプ硬度或いはピッカース微少硬さを超える、約 $2500 \sim 3000$ であるような硬さを示す。これは、約 85 Rc に相当する。更に、ある窒化物は、化合物の化学量論に依存するか或いは依存しない微細構造の多形性を示す。多形性は、化合物がどのようにして形成されるかの結果である。

【0032】或いは、イオン化電離箱に好ましい内面は、導電性の二硫化物化合物である。二硫化物化合物は、層状に構成することができる。導電性の層状二硫化物化合物の例は、これに限定されないが、二硫化タングステン、二硫化モリブデン、二硫化鉄、二硫化銅、および、二硫化チタンを含む。これらの層状の化合物は、通常、高い温度で化学的に不活性である。特に、二硫化タングステンは、質量分析計アプリケーションにおいて予期せぬ優れた不活性特性を示すことが判った。イオン化電離箱の面が二硫化タングステンのような層状の材料を

付着されたとき、この層状の化合物は、潤滑性を示し、換言すれば、イオン化電離箱を形成する或いはイオン化電離箱内に配置される構成要素の組み立てを容易にする。驚くべきことに、これらの材料は、また、ある種の周知の反応試料に関して不活性であるとともに硬くて機械的に堅牢であることが判った。

【0033】イオン化電離箱に誘電体が付着されたとき、静電荷が、イオン化処理中にこの誘電体上に蓄積される。このような電荷は、偽信号を発生させるアークを生じ、或いは、このような静電荷の分布は、電界を歪ませ、イオンを発生させる電離箱の能力を変化させる。かくして、不活性なコーティングがイオン化電離箱の内面に使われるときは、このコーティングは、十分な導電性を備えて以下に述べるように電荷を消失させることが好ましい。低い抵抗率を備えた材料は、イオン化電離箱における内面に厚めのコーティングを形成することができる。このコーティングに関係無く、コーティングは、均一に付着されて非付着領域やピンホールを生じないようにするとともにこの面上の活性な領域を被覆するのに十分なカバレッジを備えているようにされる。電極面を含むイオン化電離箱のいかなる面も、電荷を与えられていない反応気体或いは検体と干渉を生じることが明らかである。

【0034】ある種の重要な反応検体物質に対する予期せぬ不活性さに加えて、イオン化電離箱内面に用いるためにここで開示された化合物は、ある種のその他の利点を示す。約 10^{-1} オーム cm 、好ましくは約 10^{-2} オーム cm を超えない電気的な抵抗率を備えたこれらの化合物は、更に高い抵抗率を備えた材料よりもイオンボンバードメントによる電荷に耐える導電性面を提供できる。特に、通常の絶縁材料或いは半導体材料がイオン化電離箱面のためのコーティングの形成のために使われるとき、このようなコーティングは、通常、好ましくない電荷形成がコーティング面上にイオンの蓄積が生じる前に約 1000\AA を超えることができないことが知られている。電荷形成を回避する最適の厚さは、約 200\AA 以下である。しかしながら、面上に薄膜コーティングの均一な被覆を形成することは通常困難であり、薄いコーティングは、コーティング下方における面の反応特性を隠すには余りにも薄いピンホール或いは領域を含んでいる。その上、薄膜の均一な被覆が可能であったとしても、薄膜は、厚い膜に比べて耐引っかかり傷性が低い。導電性の薄膜は、電荷形成の恐れなくいかなる厚さにもすることができるので、導電性薄膜は、薄い非導電性薄膜よりも好ましい。更に、窒化物化合物は、ほとんどの金属よりも硬いので、本発明によるコーティングは、金属よりも良い耐引っかかり傷性を備えており、低い電気的な抵抗率を示すことを可能にしている。また、基板面に付着させられたある種のイオン化された薄膜について、例えば、金属基板上の窒化チタンにおいて、薄膜の硬さは、基板

の硬さに依存するということが判った。

【0035】多くのイオン化された化合物は、約 10 オーム cm 以下の電気抵抗率を有していない。例えば、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、および、窒化ホウ素のようなイオン化された化合物は、約 10^{11} オーム cm 以上の電気抵抗率を示す。低い抵抗率を備えた金属窒化物の例には、これに限定されないが、窒化チタン、窒化ジルコン、窒化クロム、および、アルミニウムをドーブされた窒化チタンのような混合された金属の窒化物がある。いくつかの導電性イオン化材料において、化学量論および微細構造が、抵抗率に非常に影響する。しかしながら、当該技術に通常の知識を有する者であれば、日常業務を通じて、ここで述べられている多くの技術を使って作り出すことができる本発明による導電性化合物に対する最適の化学量論を定めることができる。コーティングは、基本的には、上述したような低い抵抗率を備えた窒化物或いは二硫化化合物であることが好ましい。

【0036】本発明による化合物をイオン化電離箱の内面にコーティングするのに使える多くの方法がある。一つの方法は、2ステップの処理を含んでおり、すなわち、該当する面上に金属或いは合金の薄膜を付着し、次いで、必要な化合物を形成するのに適切な干渉条件の下でこの面を適当な要素に対して露出するというものである。金属の薄膜は、例えば、蒸着、スパッタリング、電気メッキ、化学蒸着法(CVD)、物理蒸着法(PVD)などのような従来技術として周知の多くのやり方で付着させることができる。しかしながら、メタリック層付着のすべての方法がいかなる特定の金属に対しても容易に使えるということではない。例えば、低い溶融点温度(融点)或いは沸騰点温度(沸点)を備えた金属は、蒸着により付着させるのに特に適している。逆に、タングステンのように高い溶融点を備えた金属は、蒸着によって容易に付着できない。金属の層が一旦付着されると、この層は、必要な化合物を形成するのに適切な条件下に適当な負に帯電された要素源に露出されることができる。例えば、金属層面は、グロー放電プラズマに露出される。窒化物を用いると、金属層面を備えた基板は、真空室内に配置される。次いで、イオン化された窒素ガスが、その他のガスと混合され、高圧がグローを当てて基板と干渉するようにする。適切な薄膜形成条件は高温処理を含むことができるので、面が変換されるべき材料は、すべての処理条件に対して耐性を備えていなければならない。更に、金属層の本発明による化合物への変換は、負に帯電されたものの金属層内への拡散速度に依存するので、このような変換は、本発明によるいくつかの化合物に対しては不十分である。

【0037】或いは、本発明による化合物は、上述したような二つの独立したステップを含まない真空処理において面上に付着できる。このような真空処理は、これに限定されないが、陰極アークPVD、電子ビーム蒸着、

エンハンスドアークPVD、CVD、マグネトロンスパッタリング、分子線エビタキシ、これらの技術の組み合わせ、および、従来周知の様々なその他の技術を含む。当該技術に通常の知識を有する者であれば、CVDが、通常、必要な薄膜を形成するために気体状の有機物質を分解するのに十分な高い温度に基板面を加熱することを含んでいることに気付くであろう。このような加熱は、通常、薄膜が付着させられている面としてのプラスチックの使用を除外する。PVDは、しかしながら、基板としてプラスチックを除外する必要はなく、マスクを使う10 薄膜付着を可能にする。しかしながら、これらの方法は、コーティング材料源の「視線」内にある面のみをコーティングし、従って、「ブラインド」スポットへのコーティングはない。更に、いくつかの基板加熱は、薄膜付着を強化するために物理蒸着法において使われる。

【0038】窒化チタンの場合には、中空陰極放電イオンプレーティングが広く使われた。この方法は、反応気体としての窒素ガスの存在下でのチタン付着を含む。中空陰極放電イオンプレーティングにおいては、チタン分子として形成できる密度の高い薄膜が、窒素ガスを導入20 しつつ蒸着される。しかしながら、最適の付着を行なうための配慮が必要である。処理に際してのエネルギーが余りにも低いと、蒸着されたチタンは、窒素と反応せず、得られた薄膜は、面に対して良好に付着しない。他方、過剰のエネルギーが、基板からの再蒸発を生じるか或いは基板を損傷する。

【0039】本発明による高い導電性を備えた面は、上述の方法を用いて用意できる。上述した如く、高い導電性を備えた材料のコーティングは、通常の半導体コーティング或いは絶縁体コーティングよりも厚い。通常、本30 発明によるコーティングは、約1000Å～約10ミクロンの厚さを備えるように付着される。PVDにより得られる厚さは、約0.5～約2ミクロンであり、CVD処理は、通常、約2～約5ミクロンの厚さを与える。本発明による化合物と面との間の接着は、非常に大きな厚さにおける限界の質につながる事が判る。更に、コーティング層とこのコーティングが施される面との間の温度係数の差は、この面が急激な温度変化を受けたときの接着の問題に関係する。

【0040】使われる特定のコーティング技術は、通常、付着した材料の微細構造、形状、および、その他の物理的性質に影響する。更に、上述の付着技術が使われるとき、処理パラメータの変化が、基本的に、付着した薄膜の形状に変化を与える。通常、ほぼ均一な厚さを備えた滑らかな薄膜が形成されることが好ましい。滑らかな薄膜は小さな面領域につながり、薄膜を検体との反応の活性にとって不都合な状態にする。薄膜の滑らかさは、しかしながら、それが載っている面の滑らかさに大きく依存するとともに通常それによって定められる。

【0041】その他に、面コーティング材料は、粉末と

してコーティングに使用されることができる。粉末コーティングの一つの方法は、粉末状の導電性化合物を用意することと、粉末が面に機械的に接着するような高速度で流体内に飛沫同伴された粉末をスプレーするための高圧を使うことを包含している。その他の方法は、溶媒内に粉末を懸濁させて塗料を構成し、このペイントを面に塗布して溶媒を蒸発させるというものである。この溶媒は、比較的不活性なキャリアであることができ、或いは、粉末粒子間の或いは粉末と面間の化学的な接着を容易にするものであることができる。更に、熱が加えられて溶媒を蒸発させるか或いは化学的な接着を促進する。有機材料が十分に高い蒸気圧においてガス放出をして試料に関してイオン化された気相を生じ、質量スペクトルに高いバックグラウンドを発生するので、無機バインダが使われる。しかしながら、本発明による薄膜は、全体のガス放出が十分に少ないときは、少量の有機バインダを使うことを除外する必要はない。粉末の適用は、二硫化モリブデン、二硫化タングステン、二硫化クロムなどのような二硫化物に適している。しかしながら、この方法の一つの欠点は、得られたコーティングが摩擦による洗浄に耐えられず、再度コーティングされねばならないことにある。

【0042】上述の方法の変形は、当該技術に通常の知識を有する者にとっては自明のことであろう。例えば、これらのコーティングは、ステンレス鋼により構成された面に塗布されるが、このようなコーティングは、また、質量分析計のイオン化電離箱或いはその他の構成を形成するために通常使われるアルミニウム他の構造材料のようなその他の面に塗布できる。更に、いくつかの化合物は、いくつかの検体に対して特に不活性であり、従って、特定のコーティングが、特定の検体に露出されるように設計された面に塗布できる。例えば、ジニトロフェノールは、特に、従来周知の質量分析計の構成要素に反応する。従来技術において使われているような絶縁性の化合物および導電性化合物に対して、例えば、窒化チタン、および、二硫化タングステンのような種々の二硫化物を含む本発明による導電性化合物は、ジニトロフェノールに関して予期せぬ不活性な性質を示すことが判っている。窒化チタンは、また、ジニトロフェノールよりも更に低い反応性の化合物に関して予期せぬ不活性な性質を示す。

【0043】本発明はその好ましい実施例に関連して記述されたが、これは、それがフォローする例に関連して、説明を意図したものであり、従って、本発明の技術的な範囲を限定するものでないことは明らかであろう。その他の特徴、利点、および、修正は、本発明の技術的な範囲内に属し、本発明に関与する当該技術に通常の知識を有する者にとっては明らかなことであろう。

【0044】すべての特許、特許出願、および、ここで述べられた刊行物は、それらの全体において参考例とし

て取り扱われるべきものである。

【0045】

【実施例1】316ステンレス鋼イオン化電離箱の清浄化された内面は、Agilent Technologies Inc.によって製造された質量分析計のイオン源内に用意された。この内面は、研磨により清浄化されたものとされる。標準濃度の C_{1s} 、 $40\text{ ng}/\mu\text{L}$ 中の校正標準、アセナフテン- d_{10} が、質量分析計を用いて分析された。質量164における質量分析計の応答が、アセナフテン- d_{10} の検出のために使われた。分析は、内部標準に対して A_{1s} であるピーク領域を発生した。次いで、 C_{1s} 、160、120、80、50、20、および、 $10\text{ ng}/\mu\text{L}$ の濃度中の2、4-ジニトロフェノールを含む一連の検体溶液が用意された。質量184における質量分析計の応答が、2、4-ジニトロフェノールの検出のために使われた。それぞれの溶液は、質量分析計によって分析され、 A_s である一連のピーク領域を発生した。それぞれの溶液に対して、相対的な応答係数(RRF)が、以下の式

$$RRF = (A_s \times C_{1s}) / (A_{1s} \times C_s) \quad (1)$$

に従って決定された。

【0046】それぞれの溶液に対するRRFは、図2に示されている。これらのRRFは、コーティングの不活性な性質が評価される標準を提供する。

【0047】

【実施例2】実施例1におけるイオン化電離箱の内面は、窒化チタンをコーティングされた。コーティングは、業者によって塗布された。2、4-ジニトロフェノールを含む一連の検体溶液は、質量分析計において分析された。それぞれの溶液に対して、RRFが、式(1)に従って決定された。それぞれの溶液に対するRRFは、図2に示されている。2、4-ジニトロフェノールのすべての濃度に対して、RRFは、窒化チタンコーティングが使われたとき、大きなものであったことが明白である。これは、窒化チタン面がコーティングを備えていない洗浄されたばかりの316ステンレス鋼面よりも2、4-ジニトロフェノールに関して反応性が低いことを示している。

【0048】

【実施例3】二硫化タングステン層をコーティングされた実施例1におけるイオン化電離箱の内面が、実施例1における質量分析計内に用意された。コーティングは、イオン源が二硫化タングステン粒子のジェットに曝されるように塗布された。実施例1における一連の検体溶液が、質量分析計内で分析された。それぞれの溶液に対して、RRFが、式(1)に従って決定された。それぞれの溶液に対するRRFは、図2に示されている。2、4-ジニトロフェノールのすべての濃度に対して、RRFは、二硫化タングステンコーティングされたステンレス鋼が使われたとき、大きなものであったことが明

白である。これは、二硫化タングステン面がコーティングを備えていない洗浄されたばかりの316ステンレス鋼面よりも2、4-ジニトロフェノールに関して反応性が低いことを示している。

【0049】即ち、本発明は、イオン源のための電離箱において、金属の窒化物或いは二硫化物からなる群から選択された無機導電性材料を含む内面を備えた電離箱を提供する。

【0050】好ましくは、前記群は、更に、窒化チタン、窒化チタンアルミニウム、窒化アルミニウムチタン、炭窒化チタン、窒化クロム、窒化ジルコン、窒化タングステン、アルミニウムドーパされた窒化チタン、窒化モリブデン、窒化ニオブ、窒化バナジウム、二硫化タングステン、二硫化モリブデン、二硫化鉄、二硫化銅および二硫化チタンを含む。

【0051】好ましくは、前記内面が、0.1オームcm未満の抵抗率を備える。

【0052】好ましくは、前記内面が、0.01オームcm未満の抵抗率を備える。

【0053】好ましくは、前記内面が、0.001オームcm未満の抵抗率を備える。

【0054】好ましくは、前記内面が、コーティングの外表面であるようにする。

【0055】好ましくは、更に、前記コーティングを支持するために配置された導電性の基板を設けた。

【0056】更に、本発明は、イオン源のための電離箱において、反応性試料との干渉を防止するためのコーティングされた内面を備え、その際前記コーティングされた内面が、0.1ミクロンを超える厚さを備えた耐摩耗メタリックを含む。

【0057】好ましくは、前記厚さが、更に、約10ミクロン未満とする。

【0058】好ましくは、前記面が、少なくとも2000kg/mm微小ビッカース硬度である硬さを備える。

【0059】好ましくは、前記硬さが、3500kg/mm微小ビッカース硬度未満とされる。

【0060】好ましくは、前記面の硬さが、約3000kg/mm微小ビッカース硬度である。

【0061】更に、本発明は、成分を備えた試料を分析するシステムにおいて、内部容積を規定する内面を備えた電離層を有するイオン源を含み、その際前記内部容積が、前記成分に対して露出され、および、前記電離箱が、導電性の基板と前記基板によって支持されている内面層を備え、前記層が、金属の窒化物或いは二硫化物を含む群から選択された不活性な無機材料を有するようにしたことを特徴とするシステムを提供する。

【0062】更に、本発明は、反応性の検体とイオン源の面との干渉を防止するための方法において、金属の窒化物或いは二硫化物を含む群から選択されたコーティングを前記面に付着させるようにしたことを特徴とする方

法を提供する。

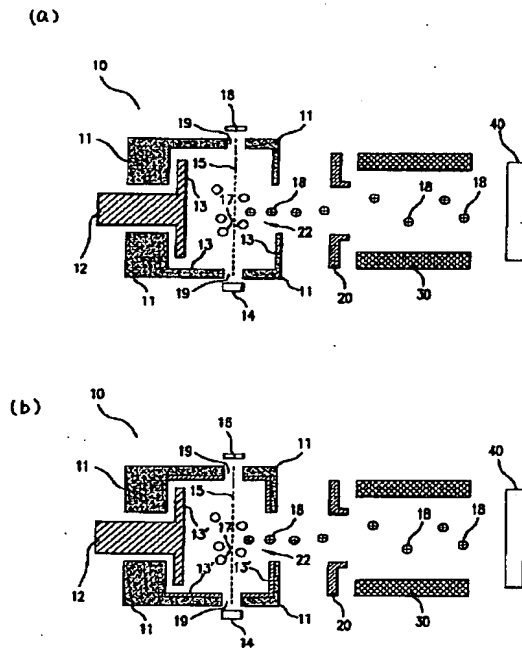
【0063】好ましくは、前記面は、導電性材料を含む。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明と協働するEI電離箱を含む質量分析計の実施例を単純化された概略断面図で示す図であり、(a)、(b)は、それぞれ第1及び第2の実施例を示す図である。

*

【図1】



【図2】

	RRF 160 ng	RRF 120 ng	RRF 80 ng	RRF 50 ng	RRF 20 ng	RRF 10 ng	平均値
洗浄化された316ステンレス鋼	0.114	0.153	0.108	0.091	0.051	0.023	0.095
窒化チタンによりコーティングされた316ステンレス鋼	0.229	0.230	0.223	0.214	0.198	0.150	0.207
二硫化タングステンによりコーティングされた316ステンレス鋼	0.220	0.227	0.217	0.212	0.187	0.149	0.202

フロントページの続き

(71)出願人 399117121
395 Page Mill Road P
alo Alto, California
U. S. A.

(72)発明者 ジェフリー・ティー・カーナン
アメリカ合衆国カリフォルニア州サンタ・
クルズ ウェスト・バイン・ヒル・ロード
2321

F ターム(参考) SC030 DD04 DE01
SC038 GG01 GG06 GH02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract
of Document 8

(11)Publication number : 2002-056803

(43)Date of publication of application : 22.02.2002

(51)Int.Cl.

H01J 49/14
G01N 27/62
H01J 27/20
H01J 37/08

(21)Application number : 2001-216264

(71)Applicant : AGILENT TECHNOL INC

(22)Date of filing : 17.07.2001

(72)Inventor : PERKINS PATRICK D
KERNAN JEFFREY T

(30)Priority

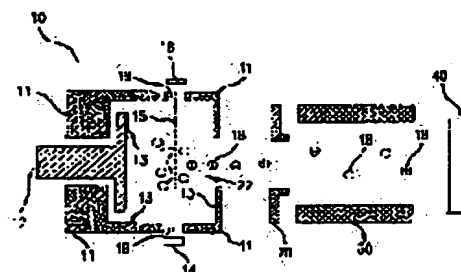
Priority number : 2000 629467 Priority date : 31.07.2000 Priority country : US

(54) IONIZATION CHAMBER FOR REACTIVE SAMPLE

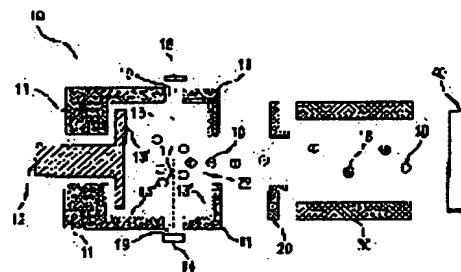
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve an ionization chamber to analyze certain kinds of compounds that can conventionally hardly be analyzed.**SOLUTION:** This improved ionization chamber for a mass spectrometer or the like has an inner face including an inorganic electroconductive nitride. The nitride can be titanium nitride or a mixed metal nitride such as aluminum titanium nitride or titanium carbonitride, for example. The inner face of the ionization chamber can include an inorganic electroconductive disulfide. The disulfide can be composed of tungsten disulfide or molybdenum disulfide, for example, and can have a laminar minute structure.

(a)



(b)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

